

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

13 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martiné PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>10 JUL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>10 JUL. 2003</b> Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03103/LB		Réservé à l'INPI Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 W / 260399 <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Laure BERRUET RHODIA CHIMIE Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date ____/____/____
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date ____/____/____
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date ____/____/____
Demande de brevet initiale		N°	Date ____/____/____
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>			
PROCEDE DE PREPARATION D'AGREGATS ANISOTROPES DE SILICE.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date ____/____/____ N° Pays ou organisation Date ____/____/____ N° Pays ou organisation Date ____/____/____ N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	10 JUIL 2003
DATE	75 INPI PARIS
LIEU	0308467
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		R 03103/LB	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		BERRUET	
Prénom		Laure	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		26/04/2002	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 04	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Laure BERRUET		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  L. MARIELLO	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
Page suite N° 1.../1...

REMISE DES PIÈCES		16 JUIL 2003	Réservé à l'INPI
DATE	75 INPI PARIS		
LIEU	0308467		
N° D'ENREGISTREMENT			
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI			

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		R 03103/LB	
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation	
		Date	___/___/___ N°
		Pays ou organisation	
		Date	___/___/___ N°
		Pays ou organisation	
		Date	___/___/___ N°
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		CNRS	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		1 . 8 . 0 . 0 . 8 . 9 . 0 . 1 . 3	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	3, rue Michel-Ange	
	Code postal et ville	75794	PARIS CEDEX 16
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Laure BERRUET		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE</b> <b>OU DE L'INPI</b> <b>L. MARIELLO</b>	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI



## PROCEDE DE PREPARATION D'AGREGATS ANISOTROPE DE SILICE

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'agrégats anisotropes de silice.

Certains produits manufacturés ou industriels incorporent dans leur fabrication des  
5 particules de silice sous différentes formes, et notamment sous forme d'agrégats anisotropes. Ces particules de silice présentent un intérêt comme charge renforçante, comme agent viscosant ou texturant, ou comme support de catalyseur dans différents domaines.

Cependant la synthèse d'agrégats anisotropes de silice est délicate et difficile en  
10 raison du caractère amorphe de la silice qui implique qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle lors de la nucléation ou de la croissance du solide.

De plus l'obtention d'agrégats anisotropes de silice implique un contrôle très strict des phénomènes d'agrégation, c'est-à-dire des interactions existant entre les particules de silice, qui est très difficile et conduit généralement à une morphologie d'agrégat  
15 globalement isotrope. Le phénomène d'agrégation est essentiellement contrôlé soit par la présence de sels, soit par la concentration en particules, soit par la présence d'entités pouvant réagir avec la surface de la silice et ainsi modifier sa surface, soit par les conditions d'acidité qui modifient la charge de surface de la silice et la réactivité de la surface de la silice (catalyse de l'oxolation).

Afin de répondre aux exigences des industriels il est devenu nécessaire de fournir  
20 un procédé de préparation d'agrégats anisotropes de silice qui permette de contrôler l'agrégation des particules de silice.

Aussi le problème que se propose de résoudre l'invention est de fournir un  
procédé de préparation d'agrégats anisotropes dont les conditions de mise en œuvre  
25 permettent de contrôler l'agrégation des particules de silice.

Dans ce but l'invention propose un procédé de préparation d'agrégats anisotropes de silice qui comprend les étapes suivantes :

- a) on met en contact au moins un polymère avec des particules de silice non  
agrégées et / ou présentant un haut degré de dispersion en milieu aqueux,  
30 avec un rapport R, masse de polymère rapportée à la surface des particules de silice, compris entre 0,02 et 2 mg/m<sup>2</sup> et dont la valeur de la charge électrostatique de la surface des particules de silice est supérieure ou égale à la valeur de la charge de la surface des particules de silice mesurée dans une phase aqueuse sans sels ajoutés à un pH supérieur ou égale à 7 ;
- 35 b) on consolide les agrégats obtenus à l'étape a) soit par un traitement thermique, soit par précipitation d'un composé minéral.

L'invention a également pour objet un agrégat de silice comprenant un enchaînement de particules élémentaires de silice dont le nombre de particules est

compris entre 5 et 15, dont au moins 80% des particules élémentaires sont en contact avec au plus 2 particules et dont la plus grande distance mesurable entre 2 points de l'agrégat est inférieure ou égale à 5 fois la taille moyenne d'une particule élémentaire.

5 L'avantage du procédé selon l'invention est de permettre le contrôle de l'agrégation des particules de silice dans des conditions très simples de mise en œuvre du procédé par simple ajout d'au moins un polymère dans le milieu réactionnel.

D'autre part, l'étape b) de consolidation peut être réalisée dans des conditions salines c'est-à-dire par simple ajout de sels de cations minéraux qui vont précipiter aux joints de grain.

10 Avantageusement, ce procédé permet d'obtenir des sols d'agrégats anisotropes ou des poudres par simple séchage du sol.

Le procédé selon l'invention a encore pour avantage un contrôle très fin de la taille de la particule élémentaire, de la morphologie de l'agrégat et de la taille de l'agrégat. Il permet ainsi de réaliser des agrégats de silice anisotropes qui sont solides, 15 irréversibles, ne se brisant plus et facile à réaliser. Ces agrégats anisotropes de part leur morphologie originale possèdent des propriétés de renfort, d'agent viscosant ou texturant ou des propriétés de support de catalyseur.

Le procédé selon l'invention a encore pour avantage de permettre de réaliser des agrégats de silice anisotropes qui soient solides, irréversibles, ne se brisant plus et 20 facile à réaliser.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratifs et non limitatifs qui vont suivre.

25 L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de préparation d'agrégats anisotropes de silice qui comprend les étapes suivantes :

- a) on met en contact au moins un polymère avec des particules de silice non agrégées et / ou présentant un haut degré de dispersion en milieu aqueux, avec un rapport R, masse de polymère rapportée à la surface des particules de silice, compris entre 0,02 et 2 mg/m<sup>2</sup> et dont la valeur de la charge électrostatique de la surface des particules de silice est supérieure ou égale à 30 la valeur de la charge de la surface des particules de silice mesurée dans une phase aqueuse sans sels ajoutés à un pH supérieur ou égale à 7 ;
- b) on consolide les agrégats obtenus à l'étape a) soit par un traitement thermique, soit par précipitation d'un composé minéral.

35 On entend par agrégats anisotropes, au sens de l'invention, des agrégats comprenant au minimum 5 particules élémentaires et dont au moins 50% (pourcentage en nombre) des particules élémentaires ont 2 voisines.

On entend par particule élémentaire, au sens de l'invention, l'élément de base de l'agrégat (encore appelé particule primaire).

De préférence les particules de silice mises en œuvre dans l'étape a) du procédé selon l'invention sont bien dispersées et non agrégées. Pour obtenir de telles particules  
5 les conditions les plus favorables sont un milieu désalinisé et un pH élevé.

De préférence, dans le cas où le procédé est mis en œuvre dans un milieu aqueux, on choisira des conditions où la valeur du pH est supérieur à 7.

Avantageusement les particules de silice employées sont des sols de silice, qui peuvent être obtenus par n'importe quel procédé qui permet d'aboutir à des sols de  
10 silice, notamment on peut citer entre autres les procédés avec résines, l'ultrafiltration ou encore l'électrodialyse, mais aussi les procédés par polymérisation d'alkoxyde de silicium en solvant organique (silice de type Stöber).

De préférence, on utilisera un sol de silice dont la taille des particules de silice est comprise entre 3 et 50 nm, de préférence entre 5 et 20 nm, les tailles étant mesurées  
15 par microscopie électroniques en transmission. Les observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur un appareil jeol 1200. Une goutte de l'échantillon à observer est déposée sur une grille circulaire de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une membrane de collodion et de carbone hydrophylisé. Avec du papier filtre, le surplus est absorbé de façon à ne laisser sur la grille qu'un mince film de  
20 liquide. La grille est ensuite laissée à sécher à température ambiante.

De préférence, on utilisera un sol de silice dont les particules de silices présentent une surface spécifique BET comprise entre 50 et 880 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 130 et 530 m<sup>2</sup>/g, mesuré sur un sol séché. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American  
25 Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D).

On peut par exemple utiliser les sols de silice de type Ludox 12 nm et 220 m<sup>2</sup>/g (HS30 en particulier).

A l'étape a) du procédé selon l'invention, les particules de silice sont mises en  
30 contact avec un polymère dont le rôle est d'agréger les particules de manière anisotrope.

Le rapport R, masse de polymère rapportée à la surface développée par les particules de silice, est de préférence compris entre 0,05 et 1,8 mg/m<sup>2</sup>.

Le polymère mis en œuvre dans le procédé selon l'invention présente  
35 avantageusement une affinité particulière pour la surface de la silice. Ce polymère est généralement une molécule organique, de type hydrophile mais peut également posséder une ou plusieurs parties hydrophobe. Le polymère peut être choisi parmi les polymères linéaires, les homopolymères, les copolymères, les polymères greffés ou les

dendrimères. Leur composition peut être basée sur un seul motif monomère ou plusieurs motifs (arrangement statistique ou en bloc). Le polymère peut posséder une charge électrostatique (on préférera des polymères anioniques contenant moins de 50% de motifs anioniques ou des polymères cationiques) ou être non chargé. La masse moléculaire du polymère n'est pas limitative puisqu'il est possible de réaliser des agrégats anisotropes avec des hautes masses comme avec de faibles masses moléculaires.

Le polymère mis en œuvre dans le procédé selon l'invention permet avantageusement de réaliser l'agrégation dans des conditions où la silice possède une forte charge électrostatique de surface (pH élevé, faible force ionique). Avantageusement la présence de cette charge de surface conduit les particules de silice à s'agréger de manière anisotrope.

De préférence, le polymère mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est un polymère choisi parmi les polymères ou copolymères de polyoxyéthylène (POE), de polyvinylpyrrolidone (PVP), de polyacrylamide (PAM), de polydiallyldiméthylammonium (PDADMAC), de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) et des autres dérivés des amines N-substituées ou les copolymères de polyvinylpyrrolidone-polyacideacrylique (PVP-PAA), ou encore le polymère greffé polyoxyéthylène-polyacideacrylique (POE-PAA).

Ces polymères présentent des interactions privilégiées avec la surface de la silice et peuvent entrer en interaction avec la surface de la silice, par exemple par liaison hydrogène, par interaction électrostatique ou en se fixant de manière iono-covalente ou covalente.

L'étape a) du procédé selon l'invention est de préférence réalisée en milieux aqueux à pH basique supérieur à 7, encore plus préférentiellement à un pH supérieur à 8. Ces valeurs de pH peuvent varier en fonction de la nature du milieu réactionnel, et notamment en milieu hydroalcoolique.

Dans un deuxième temps, l'agrégat anisotrope obtenu à l'étape a) est consolidé au cours de l'étape b) du procédé.

L'agrégation par des polymères (étape a) conduit généralement à des objets qui peuvent être sécables, tant qu'un composé minéral n'a pas consolidé l'agrégat de silice. La consolidation est donc une étape nécessaire qui peut consister à déposer un composé minéral sur les agrégats de silice anisotropes. Ceci aboutit à la formation d'un joint qui évite la cassure ultérieure de l'agrégat par une opération chimique ou mécanique.

Cette consolidation est réalisée soit par un traitement thermique, soit par précipitation d'un composé minéral.





Lorsque l'étape b) consiste en un traitement thermique, la température du traitement thermique est d'au moins 80°C, plus particulièrement d'au moins 100°C, de préférence d'au moins 120°C.

5 La durée du traitement thermique est déterminée en fonction de l'utilisation susceptible d'être envisagée pour les agrégats de silice anisotrope. La durée du traitement thermique permet de contrôler le caractère sécable de l'agrégat.

Ce traitement thermique peut être réalisé par autoclavage.

A l'issue du traitement thermique, on peut obtenir une dispersion colloïdale de silice (sol de silice), lorsqu'on traite thermiquement une dispersion.

10 L'étape b) du procédé selon l'invention peut être réalisée par précipitation d'un composé minéral.

Dans ce dernier cas, le composé minéral est choisi parmi les silicates, les phosphates, les silicophosphates, les aluminates, les silicoaluminates, le cérium, le zinc, le fer, le titane, le zirconium, les carbonates, les terres rares, les cations divalents  
15 ou leurs mélanges.

De préférence, le composé minéral est un silicate ou toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

20 De préférence, le composé minéral est un silicate de sodium présentant un rapport pondéral  $R_p \text{ SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  compris entre 0,5 et 4.

Le silicate peut présenter une concentration (exprimée en masse de silice) comprise entre 10 et 330 g/l, de préférence comprise entre 15 et 300 g/l, en particulier comprise entre 60 et 260 g/l.

25 Avantageusement la précipitation du composé minéral est réalisée selon les conditions classiques de précipitation de ce composé.

Dans le cas d'un silicate, la précipitation est réalisée en ajoutant simultanément le silicate à précipiter et un agent acidifiant de manière à maintenir le pH à une valeur d'au moins 6.

30 On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, de préférence entre 0,6 et 3 N.

35 En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant serait l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 20 et 180 g/l, de préférence entre 40 et 130 g/l.

De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

La précipitation du composé minéral permet d'obtenir un précipité d'un sel métallique, d'un oxyde métallique ou d'un hydroxyde métallique. Le sel est avantageusement choisi parmi un silicate, un silicoaluminate, un silicophosphate, un phosphate, un carbonate. Le métal est avantageusement un métal choisi parmi le silicium, le calcium, le magnésium, le cérium, le zinc, le fer, le titane, le zirconium, l'aluminium.

Avantageusement on obtient à l'issue de l'étape b) qui vient d'être décrite et qui est réalisée par précipitation d'un composé minéral, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

Cette séparation mise en œuvre dans le procédé de préparation selon l'invention comprend habituellement une filtration, suivie d'un lavage si nécessaire. La filtration s'effectue selon toute méthode convenable, par exemple au moyen d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre sous vide.

La suspension de silice ou gâteau de filtration ainsi récupérée est ensuite séchée. Il y a lieu de noter que le gâteau de filtration n'est pas toujours dans des conditions permettant une atomisation notamment à cause de sa viscosité élevée. D'une manière connue en soi, on soumet alors le gâteau à une opération de délitage. Cette opération peut être réalisée mécaniquement, par passage du gâteau dans un broyeur de type colloïdal ou à bille. Le délitage est généralement effectué en présence d'un composé de l'aluminium, en particulier d'aluminate de sodium et, éventuellement, en présence d'un agent acidifiant tel que décrit précédemment (dans ce dernier cas, le composé de l'aluminium et l'agent acidifiant sont généralement ajoutés de manière simultanée). L'opération de délitage permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement.

La suspension de silice ainsi récupérée est ensuite séchée.

A l'issue de l'étape b), qui est réalisée par traitement thermique, on peut obtenir une dispersion colloïdale qui peut aussi ensuite être séchée.

Dans ces 2 cas, le séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi.

De préférence, le séchage se fait par atomisation. A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbines, à buses, à pression liquide ou à deux fluides. En général, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre presse, on utilise un atomiseur à buses, et, lorsque la filtration est effectuée à l'aide d'un filtre sous-vide, on utilise un atomiseur à turbines.

Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à buses, la silice susceptible d'être alors obtenue se présente habituellement sous forme de billes sensiblement sphériques.



A l'issue du séchage, on peut alors procéder à une étape de broyage sur le produit récupéré. La silice qui est alors susceptible d'être obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre.

5 Lorsque le séchage est effectué à l'aide d'un atomiseur à turbines, la silice susceptible d'être alors obtenue peut se présenter sous la forme d'une poudre.

Enfin, le produit séché (notamment par un atomiseur à turbines) ou broyé tel qu'indiqué précédemment peut éventuellement être soumis à une étape d'agglomération, qui consiste par exemple en une compression directe, une granulation  
10 voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que l'eau, suspension de silice ...), une extrusion ou, de préférence, un compactage à sec. Lorsque l'on met en œuvre cette dernière technique, il peut s'avérer opportun, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération appelée également pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

15 La silice susceptible d'être alors obtenue par cette étape d'agglomération se présente généralement sous la forme de granulés.

Les poudres, de même que les billes, de silice obtenues par le procédé selon l'invention offrent ainsi l'avantage, entre autre, d'accéder de manière simple, efficace et économique, à des granulés, notamment par des opérations classiques de mise en  
20 forme, telles que par exemple une granulation ou un compactage, sans que ces dernières n'entraînent de dégradations susceptibles de masquer, voire annihiler, les bonnes propriétés intrinsèques attachées à ces poudres ou ces billes, comme cela peut être le cas dans l'art antérieur en mettant en œuvre des poudres classiques.

Dans un cas particulier du procédé selon l'invention, il est possible d'utiliser à titre  
25 de polymère dans l'étape a), le poly(N-isopropylacrylamide).

Les silices susceptibles d'être obtenues par le procédé de l'invention utilisant à titre de polymère dans l'étape a), le poly(N-isopropylacrylamide), constituent également un des objets de la présente invention.

L'invention a également pour objet un agrégat de silice comprenant un  
30 enchaînement de particules élémentaires de silice dont le nombre de particules est compris entre 5 et 15, dont au moins 80% des particules élémentaires sont en contact avec au plus 2 particules et dont la plus grande distance mesurable entre 2 points de l'agrégat est inférieure ou égale à 5 fois la taille moyenne d'une particule élémentaire.

De préférence, la plus grande distance mesurable entre 2 points de l'agrégat est  
35 inférieure ou égale à 4 fois la taille moyenne d'une particule élémentaire.

L'invention a également pour objet l'utilisation des silices réalisées à partir du poly(N-isopropylacrylamide) à titre de polymère ou des agrégats cités précédemment, comme charge renforçante d'une composition de polymères notamment de plastiques et

de caoutchouc (par exemple de semelles de chaussures), agent viscosant texturant ou anti-mottant, agent anti-craquage notamment dans le domaine pétrolier, agent de polissage notamment des dentifrices et papiers, agent de revêtement notamment dans le domaine textile, absorbant de matière active, support de catalyseur, élément pour  
5 séparateurs de batteries.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

10

## EXEMPLES

### Exemple 1 : Préparation d'agrégats anisotropes de silice

15 1 litre d'une solution de polyoxyéthylène (POE) de masse molaire  $10^6$  g/mol est préparé à une concentration de 0,8 g/L par dilution à l'eau épurée puis amené à pH 9 (par de la soude).

20 1 litre de sol de silice (Ludox HS30 de Du Pont) est préparé à une concentration de 20 g/L par dilution à l'eau épurée puis le sol est amené à pH 9. Les particules ont un diamètre de l'ordre de 12 nm (surface spécifique de 220 m<sup>2</sup>/g).

La solution de POE est rapidement introduite dans le sol de silice. Le mélange peut également être réalisé en introduisant le sol dans la solution de POE ou en addition simultanée. Le mélange est laissé à mûrir pendant une heure. Dans ces conditions, le pH est voisin de 9 et le ratio R, POE/silice vaut 0,2 mg de POE/m<sup>2</sup> de silice.

25

#### *Consolidation des agrégats :*

Dans un réacteur agité de 4 litres, le mélange POE/silice est chauffé à 85°C et le pH ajusté à 9. Une solution de silicate de sodium de rapport pondéral Rp de 3,55 (Rp=SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O) à une concentration de 57 g/L en SiO<sub>2</sub> et une solution d'acide  
30 sulfurique à 20 g/L sont simultanément ajoutés dans le réacteur. Le débit d'ajout de la solution de silicate est fixé à 12 g/min, le débit d'ajout de la solution d'acide sulfurique est régulé de manière à maintenir le pH constant à 9. La durée de l'addition simultanée varie suivant le taux de consolidation (= masse de silice ajoutée/masse de silice initialement présente dans le pied de cuve) que l'on désire obtenir. Classiquement, pour  
35 des particules de 12 nm, un taux de consolidation de 50% permet de renforcer efficacement les agrégats. En fin d'addition, l'ajout de silicate est stoppé et le pH est abaissé à 4. La suspension est filtrée, lavée puis séchée (étuve, atomisation). Il est possible d'ajouter des coagulants en fin d'addition simultanée pour faciliter la filtration :



par exemple, l'ajout d'une solution de  $\text{MgSO}_4$  0,4 mol/L à raison de 50 mL de solution pour 600 mL de suspension facilite la filtration et les lavages successifs.

Le produit final a une surface de 147 m<sup>2</sup>/g, une dispersibilité mesurée par granulométrie à l'aide d'un Sédigraph donnant un taux de 96% de particules dont le diamètre est inférieur à 0,3 microns. L'analyse granulométrique est basée sur un principe de sédimentation avec un appareil de mesure granulométrique tel que le Sedigraph 5100 (249 ET 041), pour analyser la sédimentation des agrégats selon l'invention. La technique mise en œuvre peut comprendre une première étape de dispersion d'une poudre en milieu aqueux, et d'une étape de désagglomération par ultrasons, avec une sonde de puissance environ 600 watts, plus ou moins 20%, pendant 7 minutes. Il est également possible de faire directement la mesure sur une dispersion ou sur une dispersion colloïdale selon l'invention, sans étapes préalables.

La consolidation des agrégats peut également être réalisée par autoclavage du mélange POE/silice. Dans ce cas, le renforcement des agrégats est du à des mécanismes de redissolution-précipitation aux joints de grain : 700 mL du mélange sol de silice / POE avec une concentration en silice de 10 g/L et une concentration en POE 10<sup>6</sup> g/mol de 0,4 g/L sont introduits dans un autoclave de 1 L. le mélange est agité et simultanément chauffé jusqu'à 130°C à raison d'une montée de 3°C/min. Il est maintenu à 130°C pendant 6 heures puis refroidi naturellement jusqu'à température ambiante.

La microscopie électronique en transmission (MET) montre des agrégats anisotropes dont la majorité comprend au moins une dizaine de particules. Les clichés sont réalisés par cryogénéation des échantillons afin d'éviter une éventuelle agrégation lors du séchage. Dans le cas où l'échantillon à observer est une poudre, celle-ci est dispersée dans de l'eau à une teneur de l'ordre de 1 mg/l. Un passage dans un bain à ultrasons permet de désagglomérer le produit. Sur ces clichés, il est possible de déterminer le Nombre de particules voisines au sein de l'agrégat (Tableau 1).

Tableau 1 :

Nb de particules comptées	1 voisin	2 voisins	3 voisins	4 voisins
Essai 1	15%	72%	12%	1%
Essai 2	11%	72%	16%	1%

Le tableau se lit comme suit pour la première ligne : au sein d'un agrégat, 15% des particules ne sont en contact qu'avec une seule particule, 72% des particules sont en contact avec 2 particules, 12% des particules sont en contact avec 3 particules et 1% des particules sont en contact avec 4 particules.

5

Ces chiffres indiquent que les agrégats sont plutôt linéaires et peu branchés.

10 **Exemple 2 : Préparation d'agrégats anisotropes de silice préparés avec le poly(N-isopropylacrylamide) :**

On prépare un sol de silice de concentration de 22 g/L par dilution d'un sol Ludox HS30 à l'eau permutée. Le milieu est amené à pH 9 par ajout de soude.

15 On prépare une solution de poly(N-isopropylacrylamide) de masse moléculaire égale à 820000 g/mol à une concentration de 7,3 g/l.

Le sol d'agrégat anisotrope est préparé par introduction de 10 mL du sol de silice dans 10 mL de la solution de polymère. Le ratio R polymère/silice est de 1,5 mg/m<sup>2</sup>.

20 Le mélange est réalisé sous forte agitation en quelques minutes puis l'agitation est maintenue pendant 32 heures à une vitesse modérée.

Le mélange est mis à chauffer à 98°C pendant 48 heures.

25 Par microscopie, on observe des agrégats constitués d'enchainements de 8 à 10 particules pour lesquels la plus grande distance mesurable entre deux points de l'enchainement est inférieur à 50 nm. Au moins 85% des particules élémentaires sont en contact avec au plus 2 particules.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'agrégats anisotropes de silice qui comprend les étapes suivantes :
  - a) on met en contact au moins un polymère avec des particules de silice non agrégées et / ou présentant un haut degré de dispersion en milieu aqueux, avec un rapport R, masse de polymère rapportée à la surface des particules de silice, compris entre 0,02 et 2 mg/m<sup>2</sup> et dont la valeur de la charge électrostatique de la surface des particules de silice est supérieure ou égale à la valeur de la charge de la surface des particules de silice mesurée dans une phase aqueuse sans sels ajoutés à un pH supérieur ou égale à 7 ;
  - b) on consolide les agrégats obtenus à l'étape a) soit par un traitement thermique, soit par précipitation d'un composé minéral.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on réalise l'étape a) avec un rapport R, masse de polymère sur surface des particules de silice compris entre 0,05 et 1,8 mg/m<sup>2</sup>.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise un sol de silice dont la taille des particules de silice est comprise entre 3 et 50 nm, de préférence entre 5 et 20 nm.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise un polymère choisi parmi les polymères linéaires, les homopolymères, les copolymères, les dendrimères ou les polymères greffés.
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'on utilise un polymère choisi parmi les polymères de polyoxyéthylène (POE), de polyvinylpyrrolidone (PVP), de polyacrylamide (PAA), de polydiallyldiméthylammonium (PDADMAC), de poly(N-isopropylacrylamide) ou les copolymères de PVP-PAA, ou encore le polymère greffé POE-PAA.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on réalise à l'étape b) un traitement thermique à une température d'au moins 80°C, plus particulièrement d'au moins 100°C, de préférence d'au moins 120°C.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on réalise à l'étape b) la précipitation d'un composé minéral choisi parmi les silicates, les phosphates, les silicophosphates, les aluminates, les silicoaluminates, le

cérium, le zinc, le fer, le titane, le zirconium, les carbonates, les terres rares, les cations divalents ou leurs mélanges.

- 5 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le composé minéral est un silicate de sodium présentant un rapport pondéral  $R_p \text{ SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  compris entre 0,5 et 4.
- 10 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8 caractérisé en ce que l'on réalise la précipitation du silicate en ajoutant simultanément le silicate à précipiter et un agent acidifiant de manière à maintenir le pH à une valeur d'au moins 6.
- 15 10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'on ajoute un agent acidifiant choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise à titre de polymère le poly(N-isopropylacrylamide).
- 25 12. Produit susceptible d'être obtenu selon le procédé de la revendication 11.
- 30 13. Agrégat de silice comprenant un enchaînement de particules élémentaires de silice dont le nombre de particules est compris entre 5 et 15, dont au moins 80% des particules élémentaires sont en contact avec au plus 2 particules et dont la plus grande distance mesurable entre 2 points de l'agrégat est inférieure ou égale à 5 fois la taille moyenne d'une particule élémentaire.
14. Utilisation du produit selon la revendication 12 ou 13 comme charge renforçante d'une composition de polymères notamment de plastiques et de caoutchouc, agent viscosant texturant ou anti-mottant, agent anti-craquage notamment dans le domaine pétrolier, agent de polissage notamment des dentifrices et papiers, agent de revêtement notamment dans le domaine textile, absorbant de matière active, support de catalyseur, élément pour séparateurs de batteries.





# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

### DÉPARTEMENT DES BREVETS


26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03103/LB	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 08467	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'AGREGATS ANISOTROPES DE SILICE.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX France		C.N.R.S. 3-5, rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16 France	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		VENTELON	
Prénoms		Lionel	
Adresse	Rue	51, rue du Rocher	
	Code postal et ville	75008	PARIS - France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		HERNANDEZ	
Prénoms		Julien	
Adresse	Rue	17, rue Pierre Vermeir	
	Code postal et ville	92160	ANTONY - France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LAFUMA	
Prénoms		Françoise	
Adresse	Rue	15, avenue de la Duchesse du Maine	
	Code postal et ville	92330	SCEAUX - France
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
 Laure BERRUET			



## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235°02

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03103/LB	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 08467	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'AGREGATS ANISOTROPES DE SILICE.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX France C.N.R.S. 3-5, rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16 France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CHASSENIEUX	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	24, rue de la Chine	
	Code postal et ville	75020	PARIS - France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PERREUR	
Prénoms		Christelle	
Adresse	Rue	3, rue Jean Mermoz	
	Code postal et ville	11150	BRAM - France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
 Laure BERRUET			